



PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07D 405/14, 317/66, A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/43389 (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)		
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00075		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).			
(22) Date de dépôt international: 14 janvier 2000 (14.01.00)					
(30) Données relatives à la priorité: 99/00636 21 janvier 1999 (21.01.99) FR					
(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).					
(72) Inventeurs; et					
(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77700 Coupvray (FR).					
(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).					
(54) Title: NOVEL CATIONIC DI-METHYLENEDIOXY-BENZENES, THEIR USE FOR OXIDATION DYEING OF KERATIN FIBRES					
(54) Titre: NOUVEAUX DI-METHYLENEDIOXY-BENZENES CATIONIQUES, LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES					
(57) Abstract					
The invention concerns novel di-methylenedioxy-benzenes comprising at least a cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains comprising at least a saturated quaternized cycle, and aliphatic chains comprising at least an unsaturated quaternized cycle, their use as oxidation dye precursor for oxidation dyeing of keratin fibres, dyeing compositions containing them, and dyeing methods using them.					
(57) Abrégé					
L'invention a pour objet de nouveaux di-méthylénedioxy-benzènes comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.					

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX DI-METHYLENEDIOXY-BENZENES CATIONIQUES, LEUR
UTILISATION POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES**

5

L'invention a pour objet de nouveaux di-méthylènedioxy-benzènes comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

15 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des paraphénylénediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de 20 colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

25 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que par exemple des coupleurs indoliques.

30

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit

- 5 par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvenients sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

10

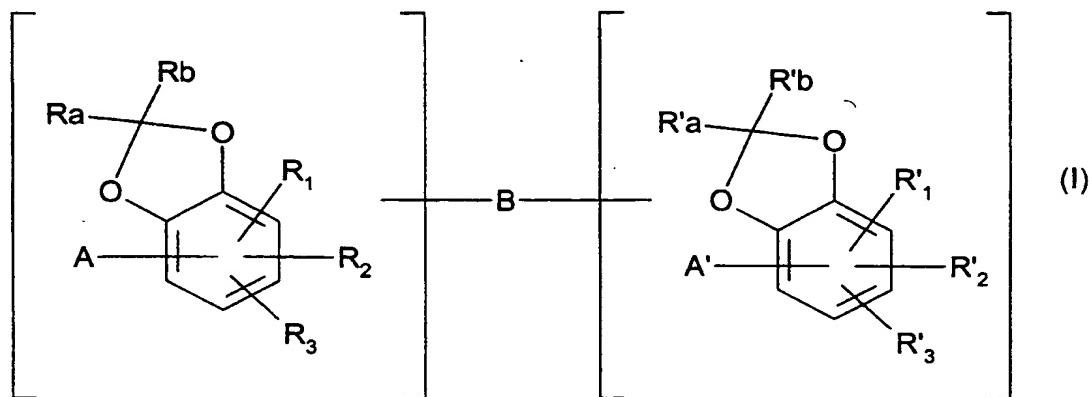
Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et 15 sa racine.

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, qu'une nouvelle famille de di-méthylènedioxybenzènes de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement

- 20 cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme précurseur de colorant d'oxydation pour la coloration d'oxydation, mais en outre qu'ils permettent 25 d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une très large palette de nuances et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques.

- 30 Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet des di-méthylénedioxy-benzènes de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acid :



5

dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z tels que définis ci-après et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- Ra, Rb, R'a et R'b, identiques ou différents, peuvent représenter un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆, ou former deux à deux, conjointement avec l'atome de carbone auquel ils sont rattachés, un cycle carboné saturé à 5, 6 ou 7 chaînons ;
- R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃ et R'₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un groupement Z tel que défini ci-après ; un groupement A₂ tel que défini ci-après ; un groupement A'₂ tel que défini

ci-après ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical 10 N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆, 20 OR'₆, SR₆ ou SR'₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, 25 monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel 30 ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

R₆ et R'₆, qui peuvent être identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupements Z tels que définis ci-après ; ou pouvant former, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

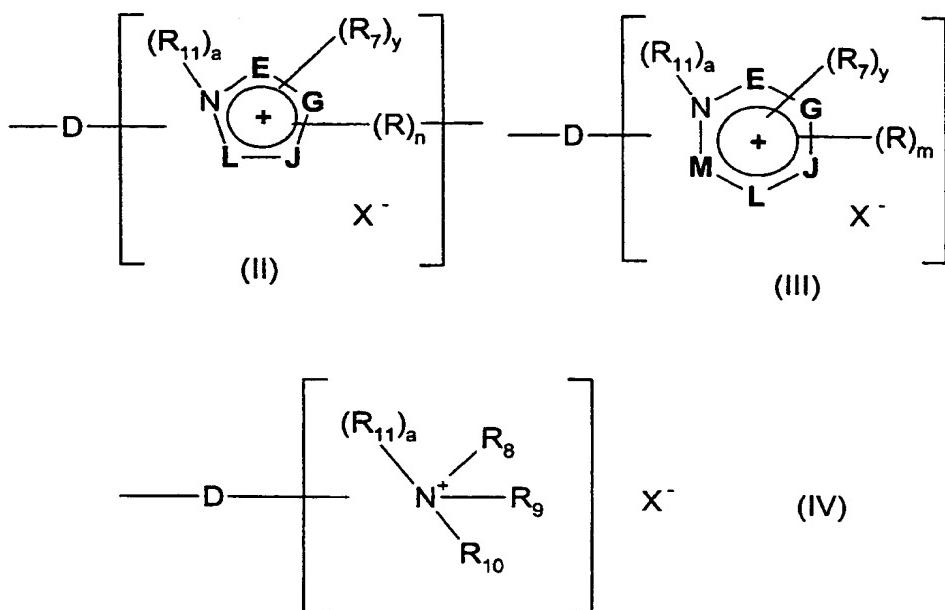
25

- A₁ représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A'₁ représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- A₂ représente un groupement -NR"₄R"₅ ou un radical hydroxyle ;
- A'₂ représente un groupement -NR'"₄R'"₅ ou un radical hydroxyle ;

30

R₄, R₅, R'₄, R'₅, R"₄, R"₅, R""₄, et R""₅, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par ou plusieurs radicaux hydroxy; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

5

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy en C₁-C₆ ; un

10

15

20

radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆ ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

5

10 • R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical benzyle ; ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

15

20 • R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en

25

30

C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

l'un des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R₁₁ représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

- y ne peut prendre la valeur 1 que :

1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

5 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₇ est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, 10 G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

15 - lorsque a = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₈ à R₁₀,

- lorsque a = 1, alors deux des radicaux R₈ à R₁₀ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de 20 liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

- X⁻ représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que :

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

30 Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation renfermant un ou plusieurs composés de formule (I)

conformes à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, et de la transpiration.

Dans les formules (I), (II), (III) et (IV) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

- Parmi les cycles carbonés pouvant être formés conjointement par les radicaux Ra et Rb ou R'a et R'b, on peut particulièrement citer les cycles pentane, hexane et heptane.
- 15 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

20 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

- Les composés de formule (I) ci-dessus, sont de préférence choisis parmi :
- 25 - le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iium}-butyl)-3H-imidazol-1-iium ;
- le dichlorure de 3-[2-(6-hydroxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-hydroxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iium}-butyl)-3H-imidazol-1-iium ;
- 30 - le dichlorure de 3-[2-(6-méthoxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-

1-(4-{3-[2-(6-méthoxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iium}-butyl)-3H-imidazol-1-iium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iium ;
5 - le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-3H-imidazol-1-iium}-butyl)-3H-imidazol-1-iium ;
- le dichlorure de 3-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-1-(4-{3-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iium}-butyl)-3H-imidazol-1-iium ;
10 - le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-1-(3-{[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-diméthyl-ammonium}-propyl)-3H-imidazol-1-iium ;
- le dichlorure de [2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-{(2-{[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-diméthyl-ammonium}-éthyl)-diméthyl-ammonium} ;
15 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) conformes à l'invention sont de préférence choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique, par exemple par réduction des composés nitrés cationiques correspondants lorsque ces composés comportent un groupement amino.

Cette étape de réduction (obtention d'une amine aromatique primaire) suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de formylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou 5 les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par 10 un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

Ces composés di-méthylènedioxy-benzéniques cationiques sont obtenus par des méthodes bien connues de l'état de la technique, par exemple par :

- condensation de deux molécules d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, ou bien
- condensation de deux molécules d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de 20 deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, ou bien,
- (a) condensation d'une molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé porteur de deux radicaux halogène séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la 25 formule (I) décrite ci-dessus, et (b) condensation d'une deuxième molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique différent du premier et porteur lui aussi d'un radical amine tertiaire, ou bien,
- (a) condensation d'une molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle sur une molécule d'un composé porteur de 30 deux radicaux amine tertiaire séparés par un bras de liaison B tel que défini dans la formule (I) décrite ci-dessus, et (b) condensation d'une deuxième

molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique différent du premier et porteur lui aussi d'un radical halogénoalkyle, ou bien,

- condensation d'une molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical amine tertiaire sur une molécule d'un composé méthylènedioxy-benzénique porteur d'un radical halogénoalkyle.

Les radicaux halogénoalkyle portés par les composés di-méthylènedioxy-

benzéniques intermédiaires peuvent être préparés par des méthodes connues de l'état de la technique, en une ou plusieurs étapes, par exemple par

- 10 condensation d'un composé di-halogénoalkyle sur une amine ou un hydroxyle, ou par halogénéation d'une chaîne hydroxyalkyle.

Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à

l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation, la distillation.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres

- 20 kératiniques humaines telles que les cheveux.

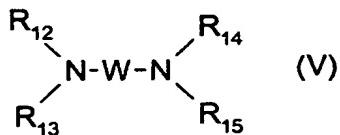
L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de précurseur

- 25 de colorant d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition

- 30 tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylque ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.
- 10 Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.
- 15 Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.
- 20 Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.
- 25 Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₂, R₁₃, R₁₄ et R₁₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

5

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut encore contenir, en plus du ou des composés de formule (I) définie ci-dessus, au moins une base d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les 10 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro 15 paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) 20 paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl 25 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthyloxy 30 paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylène-diamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 5
- 10 Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β-hydroxyéthyl) aminométhyl phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 15
- 20 Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25
- Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
- 30 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine,

5 la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-

10 diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-
15 a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo-[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 3-amino-5-méthyl-7-imidazolylpropylamino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine, leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique, et leurs sels
20 d'addition avec un acide.

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le

25 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 30 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl

3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 5 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 10 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer un ou plusieurs coupleurs et/ou un ou plusieurs colorants 15 directs, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

Les coupleurs utilisables dans les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment 20 citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, 30 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,

la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 5 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis 10 parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

La composition tinctoriale conforme l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des 15 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des 20 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés 25 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

30 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute

autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant. La composition tinctoriale peut éventuellement contenir des catalyseurs d'oxydation, afin d'accélérer le processus d'oxydation.

Selon une première forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au seul contact de l'oxygène de l'air.

Selon une deuxième forme de mise en œuvre du procédé de l'invention, et notamment lorsque la composition tinctoriale conforme à l'invention renferme une ou plusieurs bases d'oxydation et/ou un ou plusieurs coupleurs, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

- Selon cette deuxième forme de mise en œuvre du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une 5 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.
- 10 L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates et les enzymes telles que les 15 peroxydases, les laccases, les tyrosynases et les oxydo-réductases parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.
- 20 Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants 25 habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants classiquement utilisés dans les compositions pour la teinture 30 des cheveux et tels que définis précédemment.

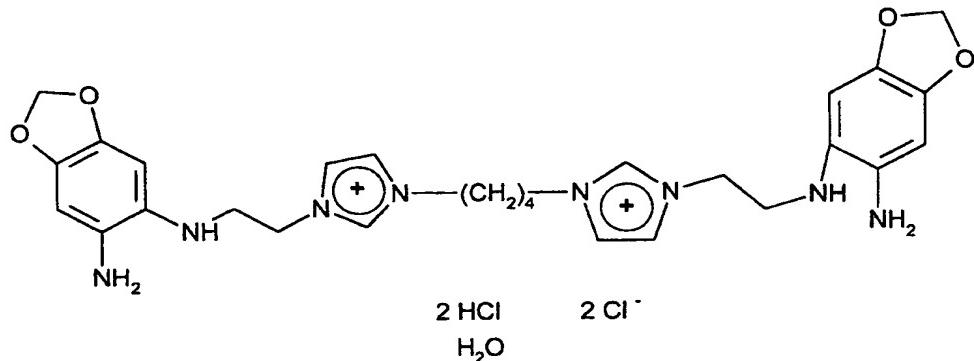
La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

- Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.
- 10
- 15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE DE PREPARATION

EXEMPLE DE PREPARATION 1 : Synthèse du dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-[3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iوم]-butyl)-3H-imidazol-1-iوم, dichlorhydrate, monohydrate.



a) Préparation de la (2-chloro-éthyl)-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-yl)-amine

10

On a fait une solution de 100,0 g (0,44 mole) de 2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthanol (RN 106146-44-5) et de 84 ml de triéthylamine dans 520 ml de diméthylformamide que l'on a refroidie à une température d'environ 0°C.

15

On a coulé goutte à goutte en 40 minutes, et en maintenant la température entre 0 et 5°C, 40,8 ml (0,526 mole) de chlorure de mésyle.

On a laissé remonter la température vers 20°C et ajouté 55,6 g (1,316 mole) de chlorure de lithium (la réaction était exothermique).

On a chauffé pendant une demi-heure au bain marie bouillant et versé dans 1500 g d'eau glacée.

20

Le précipité cristallisé a été essoré, réempaté dans l'eau et séché.

Après recristallisation de l'acétate d'éthyle au reflux, on a obtenu 77,8 g de cristaux orangés de (2-chloro-éthyl)-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-yl)-amine qui ont fondu à 120°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₉H₉N₂O₄Cl était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		44,19	3,71	11,45	26,16	14,49
Trouvé		44,31	3,70	11,68	26,40	14,30

- b) Préparation du dichlorure de 3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium}-butyl)-3H-imidazol-1-ium, dihydrate.

On a chauffé au reflux pendant 18 heures un mélange de 48,9 g (0,2 mole) de (2-chloro-éthyl)-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-yl)-amine et de 20,3 g (0,1 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane (RN 69506-86-1) dans 160 ml d'isobutanol.

On a refroidit et essoré le précipité cristallisé.

Après recristallisation d'un mélange d'éthanol à 96° et d'eau au reflux on a obtenu 43,9 g de cristaux orangés de dichlorure de 3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium}-butyl)-3H-imidazol-1-ium, dihydrate qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{28}H_{32}N_8O_8Cl_2 + 2H_2O$ était :

	%	C	H	N	O	Cl
Calculé		47,00	5,07	15,66	22,36	9,91
Trouvé		47,05	5,11	14,60	21,97	10,09

c) Réduction du dichlorure de 3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-nitro-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-butyl)-3H-imidazol-1-iun, dihydrate

5 Dans un hydrogénéateur on a placé 30,0 g (0,042 mole) du composé obtenu ci-dessus à l'étape précédente, 15 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 300 ml d'éthanol 96° et 300 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une heure sous une pression d'hydrogène d'environ 10 bars et à une température qui a progressivement été portée à 70°C.

10 Après filtration du catalyseur sous azote, on a coulé sur 120 ml d'acide chlorhydrique à 36% et évaporé le filtrat à sec sous pression réduite.

Le composé a été repris plusieurs fois dans l'éthanol absolu. Après recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux et séchage à 40°C sous vide et sur potasse, on a obtenu 15,6 g de cristaux légèrement gris de

15 dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-butyl)-3H-imidazol-1-iun, dichlorhydrate, monohydrate, qui ont fondu à une température supérieure à 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₂₈H₃₈N₈O₄Cl₄ + H₂O était :

20

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	47,34	5,67	15,77	11,26	19,96
Trouvé	47,35	5,64	15,52	10,69	20,12

EXEMPLES D'APPLICATION

25 EXAMPLE 1 DE TEINTURE A L'AIR

On a préparé, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale conforme à l'invention suivante :

	- Dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-butyl)-3H-imidazol-1-iun, dichlorhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	2,13	g
5	- Ethanol à 96°	20	g
	- Tampon pH 9,5 NH ₄ OH/NH ₄ Cl (1M / 1M)	10	g
	- Eau déminéralisée qsp	100	g

10 Cette composition a été appliquée sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90% de blancs, et on laissé la coloration se développer pendant 30 minutes, sans ajout d'agent oxydant autre que l'oxygène de l'air.

Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, rincés à nouveau puis séchés.

15

Les cheveux ont été teints dans une nuance blond irisé cuivré rouge.

EXEMPLE 2 DE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE

20 On a préparé la composition tinctoriale conforme à l'invention suivante :

	- Dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-butyl)-3H-imidazol-1-iun, dichlorhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	2,13	g
25	- Ethanol à 96°	18	g
	- Tampon K ₂ HPO ₄ /KH ₂ PO ₄ (1,5 M / 1 M)	10	g
	- Métabisulfite de sodium	0,68	g
	- Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
30	- Eau déminéralisée qsp	100	g

Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids la composition tinctoriale ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- 5 Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris permanentés à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.
- 10 Les cheveux ont été teints dans une nuance blond foncé irisé légèrement doré.

EXEMPLE 3 DE TEINTURE ENZYMATIQUE

On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante :

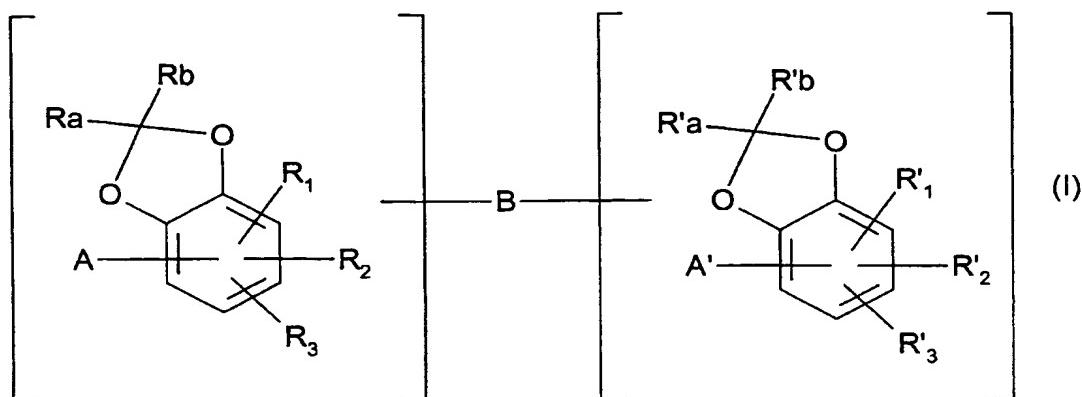
15	- Dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-1-i um, dichlorhydrate, monohydrate (composé de formule (I))	2,13	g
20	- Ethanol à 96°	10	g
	- Uricase d'Arthrobacter Globiformis à 20 Unités Internationales (U.I.) / mg, commercialisée par la société SIGMA	1,0	g
	- Acide urique	1,0	g
	- Monoéthanolamine q.s.	pH = 9,5	
25	- Eau déminéralisée q.s.p.	100,0	g

La composition tinctoriale prête à l'emploi décrite ci-dessus a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampooing standard, puis séchés.

Les cheveux ont été teints dans un nuance blond foncé irisé cuivré.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de 10 préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs groupements Z tels que définis ci-après et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions 15 cétone ;
- Ra, Rb, R'a et R'b, identiques ou différents, peuvent représenter un atome 20 d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical hydroxyalkyle en C₁-C₆, ou former deux à deux, conjointement avec l'atome de carbone auquel ils sont rattachés, un cycle carboné saturé à 5, 6 ou 7 chaînons ;
- R₁, R'₁, R₂, R'₂, R₃ et R'₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; l'une des deux valences d'un bras de liaison B, un groupement Z tel que défini ci-après ; un

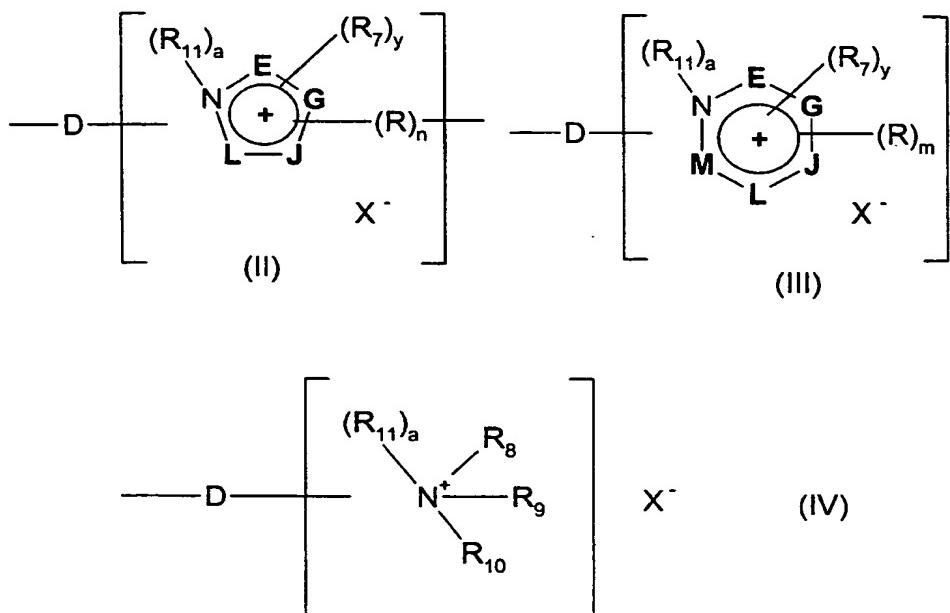
groupement A₂ tel que défini ci-après ; un groupement A_{2'} tel que défini ci-après ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcooxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆, OR'₆, SR₆ ou SR'₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy ; un radical aminoalkyle(C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux, identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former ensemble, avec l'atome d'azote auquel

ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons, carboné, ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

- R₆ et R'₆, qui peuvent être identiques ou différents, désignent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alcooxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'alkyle est substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupements Z tels que définis ci-après ; ou pouvant former, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- A₁ représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A'₁ représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- A₂ représente un groupement -NR"₄R"₅ ou un radical hydroxyle ;

A₂' représente un groupement -NR₄"R₅" ou un radical hydroxyle ;

- R₄, R₅, R'₄, R'₅, R"₄, R"₅, et R""₅, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcooxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocabamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par ou plusieurs radicaux hydroxy; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'alkyle est substitué ou non substitué par ou plusieurs radicaux hydroxy et dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₆, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocabamyle, ou parmi les groupements Z tels que définis ci-après, ou pouvant former, ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



dans lesquelles :

5

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆, et pouvant porter une ou plusieurs fonctions cétone ;
- les sommets E, G, J et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ; un atome d'halogène ; un radical hydroxyle ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical nitro ; un radical cyano ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy en C₁-C₆ ; un

10

15

20

radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical amido ; un radical aldéhydo ; un radical carboxyle ; un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆ ; un radical thio ; un radical thioalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)thio ; un radical amino ; un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"" , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

- R₇ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical benzyle ; ou un second groupement Z identique ou différent du premier groupement Z ;

- R₈, R₉ et R₁₀, identiques ou différents, représentent l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical amidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆,

un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

5

l'un des radicaux R₈, R₉ et R₁₀ peut également représenter un second groupement Z, identique ou différent du premier groupement Z ;

- R₁₁ représente l'une des deux valences d'un bras de liaison B ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- a et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :

- 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
- 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₇ est fixé ;
- 5 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
- lorsque a = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque a = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,
- 10 - y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R₇ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
- lorsque a = 0, alors le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₈ à R₁₀,
 - lorsque a = 1, alors deux des radicaux R₈ à R₁₀ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison D est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;
- 15
- 20 • X⁻ représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que :

- le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique et triazolique.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique et triazinique.

5 4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que deux des R₈, R₉ et R₁₀ forment un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par 15 un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X⁻ représente un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate.

20

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :

- le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-

1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-

25 butyl)-3H-imidazol-1-iun ;

- le dichlorure de 3-[2-(6-hydroxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-

1-(4-{3-[2-(6-hydroxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-

butyl)-3H-imidazol-1-iun ;

- le dichlorure de 3-[2-(6-méthoxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-

30 1-(4-{3-[2-(6-méthoxy-benzo[1,3]dioxol-5-ylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-iun}-

butyl)-3H-imidazol-1-iun ;

- le chlorure de 1,3-bis-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um ;
 - le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-1-(4-{3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-1-i um ;
 - le dichlorure de 3-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-1-(4-{3-[3-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um}-butyl)-3H-imidazol-1-i um ;
 - le dichlorure de 3-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-1-(3-{[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-diméthyl-ammonium}-propyl)-3H-imidazol-1-i um ;
 - le dichlorure de [2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-{2-[2-(6-amino-benzo[1,3]dioxol-5-yloxy)-éthyl]-diméthyl-ammonium}-éthyl)-diméthyl-ammonium ;
- 15 et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

8. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 7, à titre de précurseur de colorant d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques.

25

9. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de précurseur de colorant d'oxydation, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

30

10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 5 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 10 12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisée par le fait qu'elle renferme une ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
- 15 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée par le fait que les bases hétérocycliques sont choisies parmi les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.
- 20 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.
- 25 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, caractérisée par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et/ou un ou plusieurs colorants directs.
- 30 16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que les coupleurs sont choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β-hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino

4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényle 5 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs représentent de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

10

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

15

19. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 18, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, soit à l'air, soit à l'aide d'un agent oxydant.

20

20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait que la coloration des fibres peut être effectuée sans addition d'un agent oxydant, au 25 seul contact de l'oxygène de l'air.

25

21. Procédé selon la revendication 19, caractérisé par le fait qu'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans 30 une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels et les enzymes.
- 5 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que les enzymes sont choisies parmi les peroxydases, les laccases, les tyrosynases et les oxydo-réductases.
- 10 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que les oxydo-réductases sont choisies parmi les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.
- 15 25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 9 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/00075

A. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER IPC 7 C07D405/14 C07D317/66 A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07D A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 37 29 493 A (OREAL) 10 March 1988 (1988-03-10) page 18 -page 20; claims 1,20 —	1,8,12
A	EP 0 008 080 A (WELLA) 20 February 1980 (1980-02-20) the whole document —	1,8,12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 187436q, page 774; column 1; XP002118682 abstract & JP 06 249345 A (HODOGAYA) —	1,12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6 April 2000		18/04/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Francois, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/FR 00/00075

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3729493	A 10-03-1988	SE 462376 B		18-06-1990
		AU 606076 B		31-01-1991
		AU 7798487 A		10-03-1988
		BE 1000317 A		18-10-1988
		CA 1283925 A		07-05-1991
		CH 675205 A		14-09-1990
		FR 2603483 A		11-03-1988
		GB 2194945 A,B		23-03-1988
		JP 2509237 B		19-06-1996
		JP 63068670 A		28-03-1988
		LU 86571 A		05-04-1988
		NL 8701960 A		05-04-1988
		SE 8603512 A		21-02-1988
		US 4865617 A		12-09-1989
EP 008080	A 20-02-1980	DE 2835776 A		28-02-1980
		AR 222830 A		30-06-1981
		AT 95 T		15-07-1981
		AU 528646 B		05-05-1983
		AU 4993179 A		21-02-1980
		BR 7908781 A		04-08-1981
		CA 1100878 A		12-05-1981
		DE 3028202 A		18-02-1982
		WO 8000417 A		20-03-1980
		GR 67231 A		25-06-1981
		JP 63009487 B		29-02-1988
		JP 55500699 T		25-09-1980
		MX 150813 A		24-07-1984
		US 4395262 A		26-07-1983
JP 6249345	A 06-09-1994	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Date Internationale No
PCT/FR 00/00075

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D405/14 C07D317/66 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 37 29 493 A (OREAL) 10 mars 1988 (1988-03-10) page 18 -page 20; revendications 1,20	1,8,12
A	EP 0 008 080 A (WELLA) 20 février 1980 (1980-02-20) le document en entier	1,8,12
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 107, no. 20, 1987 Columbus, Ohio, US; abstract no. 187436q, page 774; colonne 1; XP002118682 abrégé & JP 06 249345 A (HODOGAYA)	1,12

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré seulement
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 avril 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/04/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Francois, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document brevet cité
au rapport de recherche

Document Internationale No
PCT/FR 00/00075

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 3729493 A	10-03-1988	SE 462376 B AU 606076 B AU 7798487 A BE 1000317 A CA 1283925 A CH 675205 A FR 2603483 A GB 2194945 A, B JP 2509237 B JP 63068670 A LU 86571 A NL 8701960 A SE 8603512 A US 4865617 A	18-06-1990 31-01-1991 10-03-1988 18-10-1988 07-05-1991 14-09-1990 11-03-1988 23-03-1988 19-06-1996 28-03-1988 05-04-1988 05-04-1988 21-02-1988 12-09-1989
EP 008080 A	20-02-1980	DE 2835776 A AR 222830 A AT 95 T AU 528646 B AU 4993179 A BR 7908781 A CA 1100878 A DE 3028202 A WO 8000417 A GR 67231 A JP 63009487 B JP 55500699 T MX 150813 A US 4395262 A	28-02-1980 30-06-1981 15-07-1981 05-05-1983 21-02-1980 04-08-1981 12-05-1981 18-02-1982 20-03-1980 25-06-1981 29-02-1988 25-09-1980 24-07-1984 26-07-1983
JP 6249345 A	06-09-1994	AUCUN	